

L6 ANSWER 7 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

* Full-text

AN 118:90352 HCA

TI Aromatic conjugated nonlinear optical material

IN Takeya, Yutaka

PA Teijin Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 04198924	A2	19920720	JP 1990-325413	19901129

OS MARPAT 118:90352

AB The material comprises a solid soln. of carboxylic acid XArY(CH:CH)_nCH:C(CN)CO₂H (n = 0, 1, 2; Ar = C₅-14 arom. group; X, Y = R₁₀, R₂R₃N, R₄S, CN, NO₂, CO₂R₅, OCOR₆, CONR₇R₈, NR₉COR₁₀, R₁₁; R₁-11 = C₁-8 hydrocarbon residue, H) and an indole carboxylic acid R₅₀(Ind)(CH:CH)_mCH:C(CN)CO₂H (Ind = indole residue; R₅₀ = R₅₁R₅₂N, R₅₃O, R₅₄S, CN, NO₂, CO₂R₅₅, OCOR₅₆, CONR₅₇R₅₈, NR₅₉COR₆₀, R₆₁; R₅₁-61 = C₁-8 hydrocarbon residue; m = 0-2).

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-198924

⑫ Int. Cl.⁵

G 02 F 1/35

識別記号

504

序内整理番号

7246-2K

⑬ 公開 平成4年(1992)7月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 芳香族共役基を有する非線形光学材料

⑮ 特 願 平2-325413

⑯ 出 願 平2(1990)11月29日

⑰ 発明者 竹谷 豊 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

⑱ 出願人 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

⑲ 代理人 弁理士 前田 純博

日月 系田 書

る官能基で、同じでも異なっていてもよい。】

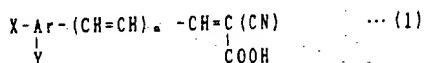
で表わされるカルボン酸と

下記一般式(1)

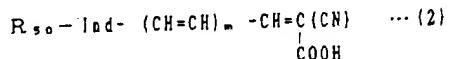
1. 発明の名称
芳香族共役基を有する非線形光学材料

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式(1)



[但し、nは0、1または2を表わす。Arは炭素数5~14の芳香族基を表わす。X、Yは、R₁-O-で表わされるエーテル基、R₂R₃N-で表わされるアミノ基、R₄-S-で表わされるチオエーテル基、ニトリル基、ニトロ基、-COOR₅、-OCOR₆で表わされるエステル基、-CONR₇R₈、-NR₉COR₁₀で表わされるアミド基、-R₁₁で表わされる炭化水素基(R₁~R₁₁は、同一または異なる炭素数1~8の炭化水素基、または水素原子を表わす)から選ばれ



[但し、式中Indはインドール残基を表わし、R₅₀はR₅₁R₅₂N-で表わされるアミノ基；R₅₃-O-で表わされるアルコキシ基；R₅₄-S-で表わされるアルキルチオ基；シアノ基；ニトロ基；-COOR₅₅もしくは-OCOR₅₆で表わされるエステル基；-CONR₅₇R₅₈もしくは-N(R₅₉)COR₆₀で表わされるアミド基；R₆₁で表わされる炭化水素基または水素原子；(ここで、R₅₁~R₆₁は同一または異なる炭素数1~8の炭化水素基を表わす)を示し、nは0~2の整数を示す。]

で表わされるインドール環を含むカルボン酸との固溶体からなることを特徴とする非線形光学

材料。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、非線形光学材料分野、さらに詳細には大きな二次の非線形光学物性を有する有機芳香族系材料に関する。

[従来の技術]

非線形光学効果とは、例えばレーザ光のような強い光電場を物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電界の大きさの単位一次に比例する関係から、印加電場の大きさの二次以上の高次の効果があらわれることを示す。

二次の非線形光学効果には、入射光の波長を $1/2$ の波長変換する第2高調波発生、1種類の波長の光を2種類の光に変換させるバラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、将来的には光データ／情報処理や光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは

めに有機物では分子のレベルでは大きな分子非線形感受率を有していても、固体化、結晶化の段階ではその大きい非線形感受率を発現させる背景となる分極の効果の故に、より安定な中心対称のある構造が優先的に形成され、このために光学素子として二次の非線形光学効果が全く発現されないという問題点があった。

一般に、第2高調波発生能は、分子内での分極が大きく、かつその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、逆に共役長さが長くなると吸収波長は、長波長側に移り、入射光の $1/2$ 波長に対応するようになる。そうなると発生する第2高調波を吸収し、屈折率の変化する光損傷や、光学的な変性の発生、あるいは熱エネルギーの吸収による燃焼が生起することがある。従って、单纯に共役長さを延長することは有利でないことが多い。例えば下記式(1)で示されるようなカルボキシル基、シアノ基のごとく電子吸引性の大きい基と、更にベンゼン環に種々の置換基を導入することで、分子分極を増大させた化合物は、環内

は光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として使用される可能性がある。一般に、この分野においては LiNbO_3 を中心に、無機材料が研究検討されているが、無機材料はその性能指数があまり大きくなないこと、応答速度が小さい、形態加工性が良くない、吸湿性が大きい、安定性が低いなどの難点から所望の光学素子を形成するのに大きな困難を伴うことなどの欠点があった。

近年、これらの無機材料に対して、有機材料の検討が盛んに試みられるようになってきた。これは、有機物の応答が主としてπ電子系の分極に準拠するので、非線形光学効果が大きく、かつ応答速度も大きいことが確かめられ報告されている。例えば、エイシーエスシンボジュムシリーズ233巻(ACS Symposium Series Vol. 233, 1983)に数多くの報告例がなされている。

本発明で問題とする二次の非線形光学特性は、3階のテンソルであるので、分子または結晶で対称中心が存在すると顕在化しない。この理由のた

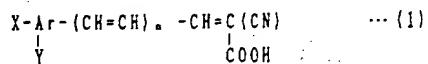
電子配置の移動効果の結果、大きな非線形性が期待されるが、実際にはその分子分極の大きさのために反転対称中心を有する構造となり、第2高調波の発生が観測されないことが多い。一般に生成する結晶の構造を制御することは困難な技術であり、特に対称中心を崩すような結晶系を作成するのは難しい。

この困難を克服するために本発明者は先に光学活性のキラル構造を利用する発明を出願し(特願昭63-72081号、特願昭63-72080号)、分子レベルでの非線形感受率をそのまま結晶構造に発現させることにも成功している。

一方、高い二次の非線形光学特性を有する代表的な材料として、2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)がある。この化合物は本来大きい分子非線形感受率を有するp-ニトロアニリンが、分極効果で結晶化に際して反転対称中心を形成するため、メチル基を導入することでこの形成を抑制するために開発された材料である。このように電子供与基と電子受容基とが相互に芳香環を中心

心に対象の位置にある時には、その電子の流れの効果のために、本質的に大きい非線形光学性能が予測されるにも拘らず、上の理由により実際に非線形光学、特に二次の非線形光学特性が発現することが著しく困難になることが多い。ところが、このように各々独立では、対称中心を有する構造を発現するのに対して、本発明者は鋭意研究の結果、双極子の相互の寄与の組合せを勘案することにより、非対称構造が発現することを見い出し本発明に到達した。

即ち、本発明は下記一般式(1)



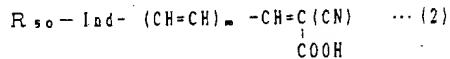
[但し、nは0、1または2を表わす。Arは炭素数5～14の芳香族基を表わす。X、Yは、R₁—O—で表わされるエーテル基、R₂R₃N—で表わされるアミノ基、R₄—S—で表わされるチオエーテル基、ニトリル基、ニトロ基、—COOR₅、—OCOR₆で表わされるエステル基、—CONR₇R₈、—

示す。]

で表わされるインドール環を含むカルボン酸との固溶体からなることを特徴とする非線形光学材料に関する。

一般式(1)において、Arは炭素数5～14の芳香族基を示す。このArとしては、例えばビリジン、ベンゼン、ビフェニル、インデン、ナフタレン、ビフェニレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、キサンテンから誘導される基を挙げることができる。就中ベンゼン、ナフタレンから誘導される基が好ましい。また、一般式(1)において、X、Yは前記基を示すが、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-アプロポキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基で表わされるエーテル基、アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(n-アプロビル)アミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基等

NR₉COR₁₀で表わされるアミド基、—R₁₁で表わされる炭化水素基(R₁～R₁₁は、同一または異なる炭素数1～8の炭化水素基、または水素原子を表わす)から選ばれる官能基で、同じでも異なっていてもよい。]で表わされるカルボン酸と下記一般式(2)



[但し、式中Indはインドール残基を表わし、R₅₀はR₅₁R₅₂N—で表わされるアミノ基；R₅₃—O—で表わされるアルコキシ基；R₅₄—S—で表わされるアルキルチオ基；シアノ基；ニトロ基；—COOR₅₅もしくは—OCOR₅₆で表わされるエステル基；—CONR₅₇R₅₈もしくは—N(R₅₉)COR₆₀で表わされるアミド基；R₆₁で表わされる炭化水素基または水素原子；(ここで、R₅₁～R₆₁は同一または異なる炭素数1～8の炭化水素基を表わす)を示し、nは0～2の整数を

のアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基、n-アプロビルチオ基、フェニルチオ基などで表わされるチオエーテル基、シアノ基、ニトロ基、Arの芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、n-アプロビルエステル基、n-ブチルエステル基、フェニルエステル基のようなCOOR₆で表わされるエステル基、あるいはアセチルオキシ基、アロビオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のようなOCOR₆で表わされるエステル基、Arの芳香族基から誘導されるカルボン酸のアンモニアとのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、プロビルアミド基、ジアプロビルアミド基、ブチルアミド基、ジブチルアミド基、アニリド基のような—CONR₇R₈で表わされるアミド基、あるいはホルミルアミド基、アセチルアミド基、アロビオニルアミド基、ブチリルアミド基、ベンゾイルアミド基のような—NR₉COR₁₀で表わされるアミド基、あるいはメチル基、エチル基、n-アプロビル基、n-ブチ

ル基、n-ベンチル基のような炭化水素基が上げられ、好適には、メトキシ基、エトキシ基、n-アプロボキシ基、フェノキシ基で表わされるエーテル基、アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基で表わされるアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基などで表わされるチオエーテル基、シアノ基、ニトロ基、Arの芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、フェニルエステル基のようなCOOR₆で代表されるエステル基、あるいはアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のようなOCOR₆で表わされるエステル基、Arの芳香族基から誘導されるカルボン酸のアンモニアとのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、アニリド基のような-CO NR₇ Rで表わされるアミド基、あるいはホルミルアミド基、アセチルアミド基、ベンゾイルアミド基のような-NR₈ COR₁₀で表わされるアミド基、あ

るいはメチル基、エチル基、n-アプロビル基のような炭化水素基である。

また、一般式(1)において、X、Yはいずれかが水素原子の場合、水素原子以外の置換基は、-CH=CH-基とp-位またはo-位にあることが好ましく、共に水素原子以外の場合は、p-位およびo-位にあることが好ましい。

非線形光学効果を高めるためには、分子構造として大きな双極子を有することが必要であり、この目的のために一般式は、シアノ基、カルボキシル基を同一炭素原子上に存在させる。また、その分子分極が相互に干渉しあうためには、共役系があることが望ましいが、共役長さが長くなると吸収極大が長波長側に伸び、入射光波長、あるいは第2高調波により損傷を生ずる恐れがある。このために、共役長は余り長くてはならない。

一般式(1)で表わされるカルボン酸としては、例えは次の化合物を挙げることができる。

3-(フェニル-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノア

ロベノン酸、3-(p-アミノフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-ジアプロビルアミノフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-ジブチルアミノフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-モノメチルアミノフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-モノエチルアミノフェニル)-2-シアノアプロベノン酸及びそれらのm-, o-置換誘導体；

3-(p-メトキシフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-エトキシフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-アプロビルオキシフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-ブチルオキシフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-ベンチルオキシフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-n-ヘキシルオキシフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-デカノキシフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

3-(p-メチルチオフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-エチルチオフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-アプロビルチオフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-ブチルチオフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-n-ベンチルチオフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-n-ヘキシルチオフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-デカンチオフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

3-(p-シアノフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(m-シアノフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(o-シアノフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-メチルオキシフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-エチルオキシフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-アプロビルオキシフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-ブチルオキシフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、3-(p-デカノキシフェニル)-2-シアノアプロベノン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

3-(p-アセチルオキシフェニル)-2-シ

アノアプロベノン酸, 3-(p-アプロビオニルオキシフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 3-(p-ブタノイルオキシフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

3-(p-ニトロフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 3-(m-ニトロフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 3-(o-ニトロフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 3-(p-ジメチルアミドフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 3-(p-ジエチルアミドフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 3-(p-ジアプロビルアミドフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 3-(p-ジブチルアミドフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

3-(p-アセチルアミノフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 3-(p-アプロビオニルアミノフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

3-(p-メチルフェニル)-2-シアノアプロ

ベノン酸, 3-(p-エチルフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 3-(p-アプロビルフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 3-(p-ブチルフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 3-(p-n-ベンチルフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 3-(p-n-ヘキシルフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 3-(p-デカンフェニル)-2-シアノアプロベノン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

で表わされる置換フェニル-2-シアノアプロベノン酸誘導体、

2-シアノ-5-フェニル-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジメチルアミノフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジアプロビルアミノフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジブチルアミノフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-モノメチルアミノフェニル)-2,4-ペントジ

エン酸, 2-シアノ-5-(p-アミノフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

2-シアノ-5-(p-メチルオキシフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-エチルオキシフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-プロビルオキシフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ブチルオキシフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

2-シアノ-5-(p-メチルチオフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-エチルチオフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-アプロビルチオフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ブチルチオフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

2-シアノ-5-(p-シアノフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

2-シアノ-5-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-アプロビルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体; 2-シアノ-5-(p-ニトロフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

2-シアノ-5-(p-ジメチルアミドフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジエチルアミドフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジブチルアミドフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジアプロビルアミドフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジブチルアミドフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-モノメチルアミドフェニル)-2,4-ペントジエン酸, 2-シアノ-5-(p-アミドフェニル)-

2,4-ペントジエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-アセチルアミノフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピオニルアミノフェニル)-2,4-ペントジエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-メチルフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピルフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルフェニル)-2,4-ペントジエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

で表わされる置換フェニル 2-シアノ-2,4-ペントジエン酸誘導体、

2-シアノ-7-フェニル-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジメチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジエチルアミノフェニル)-

リエン酸、2-シアノ-7-(p-アロビルチオフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルチオフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-シアノフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)(-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル)(-2,4,6-ヘアタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-アセチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブロピオニルオキシフェニル)-2,4,

6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジアノイルオキシフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノメチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-メチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブロビルオキシフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-メチルチオフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルチオフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、

6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブタノイルオキシフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-ジメチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジエチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノメチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-ニトロフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-メチルフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、

2-シアノ-7-(p-アプロビルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；
で表わされるフェニル置換2,4,6-ヘプタトリエン酸誘導体。

3-(2-インドリル)-2-シアノプロペノン酸、3-(3-インドリル)-2-シアノプロペノン酸、3-(5-クロロ-3-インドリル)-2-シアノプロペノン酸、2-シアノ-5-(2-インドリル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(3-インドリル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(5-クロロ-3-インドリル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-7-(3-インドリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(2-インドリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(5-クロロ-3-インドリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸。

一方、一般式(2)において、好ましい例示化合物

物としては、3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸、3-(2-インドリル)-α-シアノプロペノン酸、5-(3-インドリル)-α-シアノペントジエン酸-1,3、5-(2-インドリル)-α-シアノペントジエン酸-1,3、あるいはインドール環の4位、5位、7位の位置にニトロ基を置換した上記カルボン酸、メトキシ基、エトキシ基を置換した上記カルボン酸、メチルチオエーテル基を置換した上記カルボン酸、4位にアセチルオキシ基を置換したカルボン酸類を好ましく挙げることができる。

本発明の固溶体は、一般式(1)のシアノカルボン酸系芳香族誘導体と一般式(2)のインドール環を含むシアノカルボン酸類とが、モル比で1:10~10:1の割合で混合したものから好ましく形成される。固溶体の形成は溶融物、固相あるいは適当な溶媒のなかでの混合により実施しうる。かかる溶媒としては、エタノール、メタノール等のアルコール類、ジオキサン、テトラハイドロフラン等の環状エーテル類を好ましく挙げることができ

る。また、溶融からコンプレクスを形成する方法が、操作性の観点からより好ましいが、化合物の安定性の観点から、余り高温で行うのは好ましくなく、作成する構成する化合物の低い方の変化温度-融点付近に設定することが、操作性からも安定性からも望ましい。

かくして得られたシアノカルボン酸系化合物とインドール環を含む化合物との固溶体は、結晶の形態をとり、成形性に優れ各種素子に賦形することが可能であり、非線形光学応用分野に適用することができる。

[実施例]

以下に実施例を用いて、本発明を更に詳しく説明する。なお、実施例中%は特に断らない限り重量基準である。また、実施例中第2高調波の発生の測定は、次のように行った。すなわち、エス・ケー・クルツ(S.K. Krantz)等によるジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス(J. Appl. Phys.)39巻3798ページ(1968年)中に記載されている方法に準拠して、本発明の粉末に対して行つ

た。入射光源として、Nd:YAGレーザ(2kW/2Hzパルス)の1.06μの光線を使用、ガラスセル中に充填した粉末サンプルに照射し、発生した緑色光を検知することにより行った。

実施例1 固溶体の形成方法(A)

3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸2.0gと5-フェニル-2-シアノペントジエン酸2.0gを室温でよく混合し、窒素気流下160°Cにて20分静置した。混合系は一旦液状に変化し、室温に冷却することで固化し、結晶の形成が観測された。この状態で粉碎し、第2高調波の発生の測定を行ったところ、Nd-YAGレーザの第2高調波に該当する緑色の発光が観測され、その強度は尿素の約8倍程度であった。

実施例2 固溶体の形成方法(B)

3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸2.0gと5-(4-ジメチルアミノフェニル)ペントジエン酸2.0gとを室温でよく混合し、20mlのエタノールを加えて、湯浴にて加熱冷却を行い針状結晶を得た。この結晶を乳鉢でよく粉碎して、

第2高調波の発生能を測定したところ、緑色の発光が認められた。

実施例 3～6

実施例1の形成方法(A) または実施例2の形成方法(B) で第1表に示すインドール誘導体(1)と芳香族誘導体(2)との固溶体を作成し、その第2高調波(SHG)発生能を調べた。

第1表

実施例	化合物(1) + 化合物(2) : 形成手法(重量比)	SHG強度
3	3-(3-インドリル)-2-シアノプロペノン酸 + 3-(フェナスリル)-2-シアノプロペノン酸 A (1:1)	12
4	3-(3-インドリル)-2-シアノプロペノン酸 + 3-(フェニル)-2-シアノプロペノン酸 A (1:1)	4
5	3-(4-アセチルオキシインドリル)- α -シアノプロペノン酸 B + 3-(4-メトキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸 (1:1)	5
6	3-(3-インドリル)-2-シアノプロペノン酸 + 3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸 A (1:1)	5

[発明の効果]

本発明のインドリルカルボン酸化合物と芳香族系からなる反転対称性のない結晶化合物は、非線形効果が大きいので、光データ処理、情報通信または光通信システムにおいて用いられる光スイッチあるいは光演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として広く利用することができる。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田純博

